

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Calcined hydrotalcite(s) - used as catalysts for ethoxylation or propoxylation of ester(s) of opt. hydroxy-substd. fatty acids and mono-alkanol(s) or poly:ol(s)

Patent Number : **DE3914131**

International patents classification : C07C-067/29 C07C-069/28 C07C-069/30 B01J-021/10 B01J-027/236 C07C-069/00 C07C-069/24 C07C-069/52 C11C-003/10 C07B-061/00

• **Abstract :**

DE3914131 A Calcined hydrotalcites (I) are used as catalysts for the ethoxylation and propoxylation of esters of opt. OH-substd. 8-22C fatty acids (II) and 1-22C mono-alkanols and of full or partial esters of (II) and 2-12C polyols contg. 2-6 OH gps. Pref. esters are 1-4C alkyl esters of satd. or unsatd. fatty acids or glycerides of opt. monohydroxy-substd, satd. or unsatd. fatty acids; before calcination, (I) has the formula  $MgxAl(OH)y(CO_3)z.nH_2O$  (with  $x = 1-5$  pref. 1.8-3.1;  $y = \text{above } z$ ;  $(y + 0.5z) = 2x + 3$  and  $n = 0-10$ ); (I) is calcined at 400-600 deg.C; amt. of (I) used is 0.1-2 wt.% w.r.t. final alkoxylation prod. ADVANTAGE - (I) enable prodn. of high yields of polyalkoxylation prods. with a short reaction time, and give a narrower product bandwidth or homologue distribution than prior-art NaOMe catalysts; (I) are easily incorporated into the reaction mixt. and can be removed easily after the reaction or left in situ during subsequent stages. (Dwg. 0/0) EP-474644 B The use of a calcined hydrotalcite as catalyst for the ethoxylation or propoxylation of fatty acid esters selected from the group formed by esters of optionally hydroxy-substituted fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with monoalkanols having 1 to 22 carbon atoms, and by partial esters and full esters of optionally hydroxy-substituted fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with polyols having 2 to 12 carbon atoms and 2 to 6 hydroxyl groups.

• **Publication data :**

Patent Family : DE3914131 A 19901031 DW1990-45 \* AP: 1989DE-3914131 19890428  
WO9013533 A 19901115 DW1990-48 DSNW: AU BR CA JP KR NO US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE PT--93911 A 19901120 DW1990-50  
AU9054226 A 19901129 DW1991-09  
ZA9003256 A 19910130 DW1991-10 AP: 1990ZA-0003256 19900430  
EP-474644 A 19920318 DW1992-12 22p AP: 1990EP-0906195 19900419 DSR: DE FR IT  
JP04505449 W 19920924 DW1992-45 C07C-069/30 5p FD: Based on WO9013533 AP: 1990JP-0505978 19900419; 1990WO-EP00630 19900419  
EP-474644 B1 19940928 DW1994-37 C07C-067/29 Ger 7p FD: Based on WO9013533 AP: 1990EP-0906195 19900419; 1990WO-EP00630 19900419 DSR: DE FR IT  
DE59007350 G 19941103 DW1994-43 C07C-067/29 FD: Based on EP-474644; Based on WO9013533 AP: 1990DE-5007350 19900419; 1990EP-0906195 19900419; 1990WO-EP00630 19900419  
JP2636079 B2 19970730 DW1997-35 C07C-069/28 4p FD: Previous Publ. JP4505449; Based on WO9013533 AP: 1990JP-0505978 19900419; 1990WO-EP00630 19900419  
Priority n° : 1989DE-3914131 19890428  
Covered countries : 21  
Publications count : 10  
Cited patents : AU-234177; CA-653569; JP54160529; SU1145047; US4157923; EP-339426; FR2251542; JP56036431 01Jnl.Ref

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : BEHLER A; FRIEDRICH K; HERRMANN K; RATHS HC; RATHS H

• **Accession codes :**

Accession N° : 1990-336011 [45]  
Sec. Acc. n° CPI : C1990-145822

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D10-B02 E10-E04  
E34-B E34-C J04-E04  
Derwent Classes : D23 E17 J04

• **Update codes :**

Basic update code : 1990-45  
Equiv. update code : 1990-48; 1990-50; 1991-09; 1991-10; 1992-12; 1992-45; 1994-37; 1994-43; 1997-35

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 39 14 131 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 14 131.4  
㉑ Anmeldetag: 28. 4. 89  
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 90

⑤ Int. Cl. 5:  
**C 07 C 69/003**  
C 11 C 3/10  
B 01 J 21/10  
// B 01 F 17/42

DE 39 14 131 A 1

㉓ Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Vertreter:

Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München;  
Delfs, K., Dipl.-Ing.; Mengdehl, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Niebuhr, H., Dipl.-Phys. Dr.phil.habil.,  
2000 Hamburg; Glawe, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉕ Erfinder:

Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Raths,  
H.-Christian, Dr.; Friedrich, Klaus, Dr., 4000  
Düsseldorf, DE; Herrmann, Klaus, 4019 Monheim, DE

⑤④ Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern

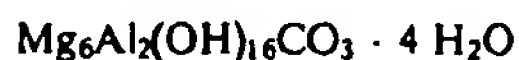
Calcinierte Hydrotalcite ergeben als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Fettsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Monoalkanolen oder mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisenden Polyolen die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten und mit einer engen Bandbreite der Homologenverteilung der Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte.

DE 39 14 131 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel



dessen Struktur von derjenigen des Brucits ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr. 14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

Es sind auch synthetisch hergestellte Hydrotalcite bekannt, die z. B. in der DE-C 15 92 126, DE-A 33 46 943, DE-A 33 06 822 und EP-A 02 07 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das  $\text{Mg}^{2+} : \text{Al}^{3+}$ -Verhältnis zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von  $\text{OH}^- : \text{CO}_3^{2-}$  kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel I



näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen  $1 < x < 5$ ,  $y > z$ ,  $(y + 0,5z) = 2x + 3$  und  $0 < n < 10$  gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite, insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z. B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, künstlich hergestellte Hydrotalcite zeigen bei der Calcinierung ein generell ähnliches Verhalten.

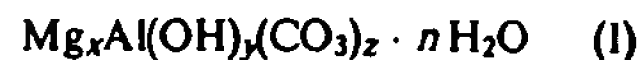
Calcinierte Hydrotalcite sind bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt worden, z. B. als Absorptionsmittel sowie bei Umsetzungen von Alkylenoxiden mit Alkylacetaten zur Herstellung von Mono-, Di- und Triethylenglykol-ethylether-acetaten, vgl. JP-A 56/36 431, referiert in C. A. 95(11)97 099m (1981).

Für Polyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl.

JAOCS, Vol. 63, 691-695 (1986), und HAPPI, 52-54 (1986).

Es wurde nun gefunden, daß man unter erfindungsgemäßer Verwendung calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren Fettsäureester der eingangs genannten Art bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxylieren kann und die Reaktionsprodukte mit einer engeren Bandbreite bzw. Homologenverteilung als bei der Verwendung des üblicherweise als Katalysator eingesetzten Natriummethylats erhalten werden können.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich sämtliche der durch Calcinierung aus den eingangs genannten natürlichen und/oder synthetischen Hydrotalcite erhältlichen Katalysatoren; bevorzugt sind Hydrotalcite; die vor der Calcinierung die allgemeine Formel I



mit den oben angegebenen Bedingungen für  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $n$  aufweisen; besonders bevorzugt sind Werte für  $x$  von 1,8 bis 3.

Die erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in den Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten alkoxylierbare Fettsäureester der eingangs genannten Art sind im folgenden aufgeführt, wobei zunächst die Fettsäurekomponente der Fettsäureester und anschließend die Alkoholkomponente derselben getrennt aufgezählt werden.

## Fettsäuren

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z. B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen.

## Hydroxyfettsäuren

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z. B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

## Alkanole

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der obengenannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceri-

de; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

### Polyole

Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der obengenannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. partialester-enthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxylierten bzw. propoxylierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Während Fettsäureester aus Fettsäuren und Monoalkanolen bzw. Vollester derselben mit Polyolen unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung reagieren dürften, läßt sich nicht feststellen, zu welchen Reaktionsprodukten die Reaktion von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Partialestern von Fettsäuren mit Polyolen oder von hydroxy-substituierten Fettsäuren mit Monoalkanolen führt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich eine nähere Erläuterung erübrigt. Typische Vertreter dieser Derivate sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen Ethylenoxid an 10 Gew.-Teilen eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgegemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, den Reaktionsgemischen zu.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden calcinierten Hydrotalcite können aus den natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von über 100°C erhalten werden; besonders bevorzugt sind Calcinationstemperaturen von 400 bis 600°C.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand bevorzugter Ausführungsbeispiele und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

### Beispiel 1

#### Ricinusöl + 1,4 mol Ethylenoxid

Ein handelsüblicher synthetischer Hydrotalcit wurde 4 h bei 500°C calciniert.

Zur Umsetzung eines handelsüblichen Ricinusöls mit 1,4 mol Ethylenoxid wurde das Ricinusöl in einem Druckreaktor vorgelegt und mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf erwartetes Endprodukt, des zuvor erhaltenen calci-

nierten Hydrotalcits versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und 30 min lang bei einer Temperatur von 100°C evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 165–175°C gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bei einem Druck von 3 bis 5 bar aufgedrückt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man 30 min nachreagieren (Gesamtzeit der Reaktion: 3 h). Nach dem Abfiltrieren von suspendiertem Katalysator erhielt man das gewünschte Reaktionsgemisch mit einer Verseifungszahl von 155 (theor.: 138).

### Beispiel 2

#### Methyllaurat + 2 mol Ethylenoxid

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Laurinsäuremethylester und 2 mol Ethylenoxid bei einer Reaktionszeit von 0,75 h das gewünschte Produkt mit einer Verseifungszahl von 185 (theor.: 185,7).

### Beispiel 3

#### Rüböl + 3 mol Ethylenoxid

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Rüböl das oben genannte Ethoxylierungsprodukt mit einer Verseifungszahl von 150 (theor.: 130). Die Gesamtreaktionszeit betrug 2,5 h.

### Vergleichsbeispiel

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei an Stelle des dort eingesetzten calcinierten Hydrotalcits Natriummethyllat als Katalysator verwendet wurde. Die Zusammensetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes wurde gaschromatographisch (in Flächenprozent) ermittelt, und mit derjenigen des Produktes des Beispiels 2 verglichen; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bezeichnung "EO-Grad" bedeutet die Anzahl der an Methyllaurat angelagerten Ethylenoxidemoleküle, wobei ein Ethoxylierungsgrad von 0 nicht umgesetztes Ausgangsprodukt bedeutet.

Die Tabelle zeigt, daß in dem Produkt des Vergleichsbeispiels die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes um den Faktor 2 höher und die Menge des gewünschten Endproduktes mehr als 3mal niedriger als in dem Produkt des Beispiels 2 ist.

Tabelle

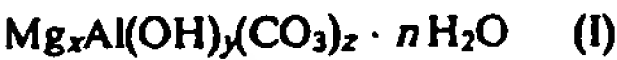
Homologenverteilung bei der Ethoxylierung von Methyllaurat

EO-Grad	Beispiel 2 (Flächenprozent)	Vergleichsbeispiel (Flächenprozent)	
0	31,3	60,0	10
1	12,1	11,2	
2	14,1	4,2	
3	12,2	3,3	
4	9,6	3,0	
5	5,8	4,2	15
6	4,3	2,8	
7	3,2	2,6	
8	2,4	2,3	
9	1,8	2,0	
10	1,4	1,7	20
11	0,9	1,2	
12	0,6	0,9	

che 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einsetzt.

Patentansprüche

1. Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester ethoxyliert bzw. propoxyliert.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceride von gegebenenfalls monohydroxy-substituierten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ethoxyliert bzw. propoxyliert.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite vor dem Calcinieren eine Zusammensetzung der Formel I



aufweisen, in der die Bedingungen  $1 < x < 5$ ,  $y > z$ ,  $(y + 0,5z) = 2x + 3$  und  $0 < n < 10$  gelten.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrotalcite der allgemeinen Formel I



$x$  eine Zahl von 1,8 bis 3 ist und  $y$ ,  $z$  sowie  $n$  wie oben definiert sind.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C calciniert wurden.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprü-